

JAPANESE [JP,06-136233,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE
INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS OPERATION EXAMPLE

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-136233

(43)公開日 平成 6 年(1994) 5 月17日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 55/02	LMB	7142-4 J		
A 0 1 N 25/10		9159-4H		
59/26		9159-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 9 頁)

(21)出願番号	特願平5-16895	(71)出願人	000003034 東亜合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋 1 丁目14番 1 号
(22)出願日	平成 5 年(1993) 1 月 7 日	(72)発明者	杉浦 晃治 愛知県名古屋市港区船見町一番地の 1 東亜 合成化学工業株式会社研究所内
(31)優先権主張番号	特願平4-268230	(72)発明者	大隅 修一 愛知県名古屋市港区船見町一番地の 1 東亜 合成化学工業株式会社研究所内
(32)優先日	平 4 (1992) 9 月10日	(72)発明者	加藤 秀樹 愛知県名古屋市港区船見町一番地の 1 東亜 合成化学工業株式会社研究所内
(33)優先権主張国	日本(J P)		

(54)【発明の名称】 抗菌性樹脂組成物及びその成形体

(57)【要約】

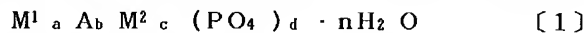
【目的】ゴム強化スチレン系樹脂をベースとする樹脂組成物及び該組成物からなる成形体であって、優れた抗菌性を発揮することができ、かつ日光の照射や高温に晒された場合においても変色のない成形体を提供する。

【構成】ゴム強化スチレン系樹脂からなる熱可塑性樹脂とリン酸塩系化合物〔 $\text{Ag}_{0.18}(\text{NH}_4)_{0.82}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ 〕及び滑剤を含有する抗菌性樹脂組成物及び該組成物を成形してなる抗菌性樹脂成形体。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム強化スチレン系樹脂からなる熱可塑性*



(M¹ は銀、銅、亜鉛、錫、水銀、鉛、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、砒素、アンチモン、ビスマス、バリウム、カドミウムまたはクロムから選ばれる少なくとも1種の金属イオンであり、Aはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンまたは水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、M² は4価金属であり、nは0 ≤ n ≤ 6を満たす数であり、a及びbは、いずれもp a + q b = 1又はp a + q b = 2を満たす正数であり、c及びdは、p a + q b = 1の時、c = 2、d = 3であり、p a + q b = 2の時、c = 1、d = 2である。但し、pはM¹ の価数であり、qはAの価数である。)

【請求項2】 請求項1記載の抗菌性樹脂組成物を成形してなることを特徴とする抗菌性樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

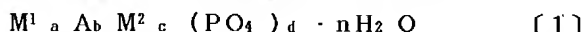
【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ゴム強化スチレン系樹脂からなる熱可塑性樹脂と特定のリン酸塩系化合物及び滑剤からなる抗菌性を有する樹脂組成物及びかかる樹脂組成物からなる成形体に関し、防かび、防藻及び抗菌性を必要とされるプラスチック製品として使用することが可能なものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から無機系の抗菌剤として、銀や銅等の抗菌性を示す金属を活性炭、アパタイト、ゼオライト等に担持させたものが知られている。これらは有機系の抗菌剤と比較して安全性が高いうえ、揮発及び分解しないため抗菌効果の持続性が長く、しかも耐熱性にすぐれる特徴を有している。そのため、これらの抗菌剤と各種高分子化合物とを混合することにより抗菌性樹脂組成物とし、これを用いて繊維状、フィルム状又はペレット状等に加工し、各種用途に用いられている。

【0003】 しかし、活性炭を担体とした抗菌剤は、抗菌剤自体が黒色であるため、各種高分子と混合して得られる抗菌性樹脂組成物は着色してしまうという外観上の問題があり、また液体と接触させると抗菌性成分が容易に溶出してしまい、抗菌効果を長時間持続させることができないという問題がある。また、アパタイト及びゼオライトを担体とした抗菌剤は、活性炭を担体とした抗菌剤に比較して、中性液体と接触させた場合における抗菌性成分の溶出が比較的少なく、抗菌効果を長時間持続させ得る点においては優れているが、これらの抗菌剤はいずれも、耐酸性が低く、PH4程度の希酸性水溶液中で容易に骨格構造が破壊され、抗菌性金属を溶出してしまいうことから、抗菌効果を長時間持続させることが困難で※



(M¹ は銀、銅、亜鉛、錫、水銀、鉛、鉄、コバルト、★50★ニッケル、マンガン、砒素、アンチモン、ビスマス、バ

2

*樹脂と下記一般式〔1〕で示される抗菌剤及び滑剤を含有することを特徴とする抗菌性樹脂組成物。



※あり、また安全上の問題もある他、各種高分子と混合すると、その後の保存時又は使用時に変色し、樹脂の劣化を引き起こすという問題がある。

【0004】 ゼオライトを担体とした抗菌剤においては、変色を防止する目的で、抗菌性成分である銀と変色防止成分であるアンモニア又はアミンをイオン交換により担持させた抗菌剤が開発されているが(特開昭64-24860)、完全には変色が防止されておらず、またこの抗菌剤と樹脂からなる樹脂組成物を加熱加工しようとすると、アンモニアが放出されるために樹脂が発泡し、樹脂組成物の加工性が低下するという問題があり、根本的な問題の解決には至っていない。

【0005】 これらの問題を解決するために特定のリン酸塩系化合物(以下単にリン酸塩系化合物ということがある)が提案されている(特開平3-83905、特開平3-83906)。上記公開特許公報に記載されている特定のリン酸塩系化合物からなる抗菌剤は、各種素材と配合して、抗菌効果を長時間持続させることが容易にでき、しかも、調製時、保存時または使用時においても配合物の変色、劣化を起こさないという特長を有しており、各種樹脂に対する配合が検討されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、ABS樹脂に代表されるゴム強化スチレン系樹脂からなる熱可塑性樹脂の成形体においては、単にリン酸塩系化合物からなる抗菌剤を混合させただけでは、その抗菌剤が有する本来の抗菌性を十分に発揮させることが困難であるという問題点を有しており、その改善が望まれている。本発明は、熱可塑性樹脂と特定の物質2種とを含有してなる樹脂組成物及びその成形体であって、優れた抗菌性を発揮することができ、かつ日光の照射や高温に晒された場合においても変色のない樹脂組成物及びその成形体を提供することを課題とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、特定のリン酸塩系化合物からなる抗菌剤を、ゴム強化スチレン系樹脂からなる熱可塑性樹脂中に配合する場合に、滑剤を配合することが、上記課題の解決手段として極めて有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、ゴム強化スチレン系樹脂からなる熱可塑性樹脂、下記一般式〔1〕で示される抗菌剤及び滑剤を含有することを特徴とする抗菌性樹脂組成物及びかかる樹脂組成物より成形されてなることを特徴とする抗菌性樹脂成形体である。

リウム、カドミウムまたはクロムから選ばれる少なくとも1種の金属イオンであり、Aはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンまたは水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、 M^2 は4価金属であり、 n は $0 \leq n \leq 6$ を満たす数であり、 a 及び b は、いずれも $p a + q b = 1$ 又は $p a + q b = 2$ を満たす正数であり、 c 及び d は、 $p a + q b = 1$ の時、 $c = 2$ 、 $d = 3$ であり、 $p a + q b = 2$ の時、 $c = 1$ 、 $d = 2$ である。但し、 p は M^1 の価数であり、 q はAの価数である。）

【0008】以下、本発明について詳細に説明する。

○ゴム強化スチレン系樹脂からなる熱可塑性樹脂

ゴム強化スチレン系樹脂とは、ゴム状重合体(1)、芳香族ビニル系単量体(2)及びシアン化ビニル系単量体及び/又は不飽和カルボン酸アルキルエステル(3)、又は上述の成分(1)～(3)及び共重合可能な他のビニル系単量体(4)よりなる樹脂であり、一般的には、ゴム状重合体(1)の存在下に単量体(2)及び(3)又は(2)～(4)を重合してなるグラフト重合体又は該グラフト重合体と単量体(2)と(3)又は(2)～

(4)の共重合体との混合物である。
【0009】ゴム状重合体としては、ガラス転移温度が0℃以下のポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等のジエン系重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-非共役ジエン系共重合体等のエチレン-プロピレン系共重合体、アクリル酸エステル系共重合体、塩素化ポリエチレン等が例示され、一種又は二種以上用いることができる。特にジエン系重合体又はエチレン-プロピレン系共重合体が好ましい。

【0010】これらのゴム状重合体は乳化重合、溶液重合、懸濁重合、塊状重合等により製造される。なお、乳化重合により製造する場合におけるゴム状重合体のゲル含有率については特に制限はないが、0～95%であることが望ましい。

【0011】芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 o -プロピルスチレン、 α -メチルビニルトルエン、ジメチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ジ

ブロムスチレン、ビニルナフタレン等が例示され、一種又は二種以上用いることができる。特にスチレンが好ましい。

【0012】シアン化ビニル系単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フマロニトリル等が例示され、一種又は二種以上用いることができる。特にアクリロニトリルが好ましい。

【0013】不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メ

ーエチルヘキシル(メタ)アクリレート等が例示され、一種又は二種以上用いることができる。特にメチルメタクリレートが好ましい。

【0014】上述の単量体と共にゴム強化スチレン系樹脂(A)を構成することのできる共重合可能な他のビニル系単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物などの不飽和カルボン酸又は不飽和ジカルボン酸無水物、マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、 N -フェニルマレイミド、 O -クロール- N -フェニルマレイミドなどのマレイミド化合物などがあげられ、それぞれ一種又は二種以上用いることができる。

【0015】単量体における芳香族ビニル系単量体(2)、シアン化ビニル系単量体及び/又は不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(3)及び共重合可能な他のビニル系単量体(4)の組成比率には特に制限はないが、(2)50～90重量%、(3)50～10重量%、(4)0～40重量%であることが好ましく、さらに好ましくは、(2)50～80重量%、(3)50～20重量%、(4)0～30重量%であり、特に(3)としてシアン化ビニル系単量体を用いることが好ましい。

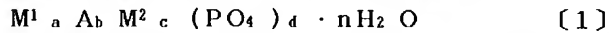
【0016】又、ゴム状重合体(1)と単量体(2)～(3)又は(2)～(4)との組成比率にも特に制限はないが、ゴム状重合体(1)5～80重量%と単量体(2)～(3)又は(2)～(4)95～20重量%であることが好ましい。

【0017】特にグラフト率20～100%及び重量平均粒子径0.05～5 μ のグラフト重合体と共重合体とからなる樹脂が好ましい。

【0018】ゴム強化スチレン系樹脂の製造方法にも特に制限はなく、公知の乳化重合、懸濁重合、塊状重合、溶液重合又はこれらを組み合わせた方法が用いられる。

【0019】ゴム強化スチレン系樹脂は、一般的には"ABS樹脂"、"MBS樹脂"、"AES樹脂"、"AAS樹脂"、"ACS樹脂"との名称にて市販されている。本発明における熱可塑性樹脂は、ゴム強化スチレン系樹脂の機械的性質、電気的性質、耐薬品性、耐熱性等の固有の特性を損なわない範囲内で、他の熱可塑性樹脂或いはラバーをブレンドすることもできる。ブレンドすることができる樹脂或いはラバーの具体例として、例えばポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、メタクリル樹脂、石油樹脂、ポリアミド、ポリ塩化ビニリデン、ポリアセタール、フッ素樹脂及びナイロン等の熱可塑性樹脂或いはアクリル酸エステル系ゴム、塩素化ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のラバーがある。これらの他の熱可塑性樹脂或いはラバーの好ましい配合割合は、ゴム強化スチレン系樹脂からなる熱可塑性樹脂100重量部当り100重

量部迄である。また、樹脂組成物又は成形体の物性を改善するために、必要に応じて種々の他の添加剤を混合されている。具体例としては例えば顔料、染料、酸化防止剤、耐光安定剤、難燃剤、帯電防止剤、発泡剤、耐衝撃強化剤、ガラス繊維、防湿剤及び増量剤等がある。これ*



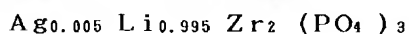
(M^1 は銀、銅、亜鉛、錫、水銀、鉛、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、砒素、アンチモン、ビスマス、バリウム、カドミウムまたはクロムから選ばれる少なくとも1種の金属イオンであり、 A はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンまたは水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、 M^2 は4価金属であり、 n は $0 \leq n \leq 6$ を満たす数であり、 a 及び b は、いずれも $p+a+q=b=1$ 又は $p+a+q=b=2$ を満たす正数であり、 c 及び d は、 $p+a+q=b=1$ の時、 $c=2$ 、 $d=3$ であり、 $p+a+q=b=2$ の時、 $c=1$ 、 $d=2$ である。但し、 p は M^1 の価数であり、 q は A の価数である。)

【0021】上記一般式〔1〕で示される化合物は、 $p+a+q=b=1$ の時、 $c=2$ 、 $d=3$ の各係数を有する、アモルファス又は空間群 $R3c$ に属する結晶性化合物であり、各構成イオンが3次元網目状構造を作る化合物を表し、 $p+a+q=b=2$ の時、 $c=1$ 、 $d=2$ の各係数を有する、アモルファス又は各構成イオンが層状構造を作る化合物を表す。本発明に用いるリン酸塩系化合物としては、日光に暴露したときの変色が少ないことから、 $p+a+q=b=1$ 及び $c=2$ 、 $d=3$ の各係数を有する、アモルファス又は3次元網目状構造を有する結晶性化合物が好ましい。上記一般式〔1〕における M^1 は、いずれも防かび、抗菌性及び防藻性を示す金属として知られたものであり(以下 M^1 を単に抗菌性金属ということがある。)、これらの中で銀は、安全性の他、防かび、抗菌性及び防藻性を高めることができる金属として特に有効である。

【0022】上記一般式〔1〕における A は、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンまたは水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、好ましい具体例には、リチウム、ナトリウム及びカリウム等のアルカリ金属イオン、マグネシウム又はカルシウム等のアルカリ土類金属イオンまたは水素イオンがあり、これらの中では、化合物の安定性及び安価に入手できる点から、リチウム、ナトリウム、アンモニウムイオン及び水素イオンが好ましいイオンである。

【0023】上記一般式〔1〕における M^2 は、4価金属であり、好ましい具体例には、ジルコニウム、チタン又は錫があり、化合物の安全性を考慮すると、ジルコニウム及びチタンは、特に好ましい4価金属である。

【0024】上記一般式〔1〕のリン酸塩系化合物の具体例として、以下のものがある。

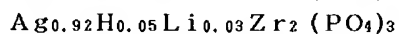
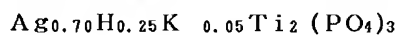
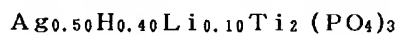
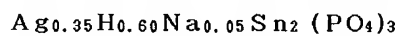
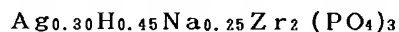
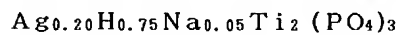
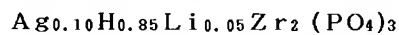
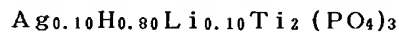
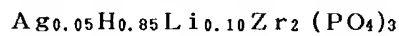
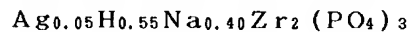
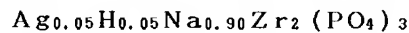
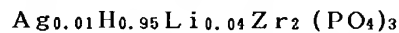
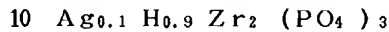
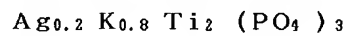
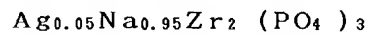
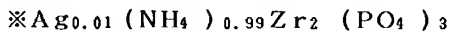


※50

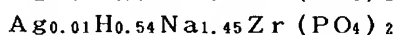
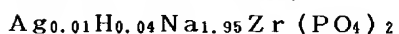
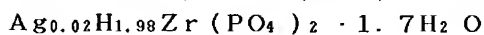
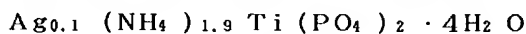
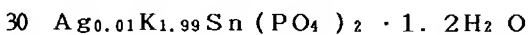
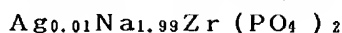
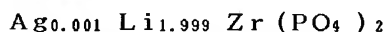
*らの添加剤の好ましい配合割合は、例えば樹脂組成物100重量部当り10重量部迄である。

【0020】○抗菌剤

本発明における抗菌剤は、下記一般式〔1〕で示される化合物である。



及び化合物1モル当りの銀イオンの電荷量と同じ電荷量になるようにしながら、上記各式における Ag を Zn 、 Mn 、 Ni 、 Pb 、 Hg 、 Sn 、または Cu と置換した化合物、



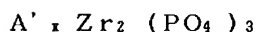
及び化合物1モル当りの銀イオンの電荷量と同じ電荷量になるようにしながら、上記各式における Ag を Zn 、 Mn 、 Ni 、 Pb 、 Hg 、 Sn 、または Cu と置換した化合物。

【0025】本発明に用いるリン酸塩系化合物を合成する方法には、焼成法、湿式法及び水熱法等があり、例えば以下のようにして容易に得ることができる。

・網目状構造リン酸塩の合成

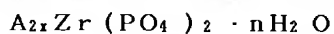
焼成法により合成する場合、炭酸リチウム(Li_2CO_3)又は炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)等のアルカリ金属を含有する化合物、酸化ジルコニウム(ZrO_2)等のジルコニウムを含有する化合物及びリン酸二水素アンモニウム($NH_4H_2PO_4$)等のリン酸基を含有する化合物を、モル比で約1:4:6となるように混合し、これを1100~1400℃で焼成することにより、一般式〔2〕

7



(A' はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンまたはアンモニウムイオンから選ばれる少なくとも1種の金属イオンであり、xはA' が1価であるときは1であり、Aが2価であるときは1/2である)で示される化合物を得る。これを、室温～100℃において、適当な濃度で銀イオン等の抗菌性金属イオンを含有する水溶液中に浸漬することにより、一般式〔1〕で示される化合物を得る。なお、一般式〔1〕におけるAイオンが水素イオンである化合物は、上記一般式〔2〕で表される化合物を、室温～100℃における硝酸、硫酸及び塩酸等の無機酸水溶液中に浸漬することにより、一般式H

(1-x) A' _z M₂ (PO₄)₃ (zは0又は1未満の数)で示される化合物〔3〕を得、更にこれを適当な濃度で銀イオン等の抗菌性金属イオンを含有する水溶液中に浸漬することにより、一般式〔1〕で示される化合物を得る。また、湿式法により合成する場合、オキシ硝酸ジルコニウム及び硝酸ナトリウムの水溶液を攪拌しながら、この中にシュウ酸を加え、さらにリン酸を加える。苛性ソーダ水溶液にて反応液のpHを3.5に調整し、78時間加熱還流後、沈澱物をろ過、水洗、乾燥、粉碎し、網目状リン酸ジルコニウム [NaZr₂ (PO₄)₃] を得る。これを適当な濃度で抗菌性金属イオンを含



(A、x及びnは上記と同じ意味である)で示される化合物を得る。これを適当な濃度で抗菌性金属を含有する水溶液中に浸漬することにより、一般式〔1〕で示される化合物を得る。

【0027】本発明に用いるリン酸塩系化合物を合成する方法として、上記の焼成法、湿式法及び水熱法等、公知の方法はいずれも採用できるが、経済性がよく高純度で結晶性のよい微粒子のリン酸ジルコニウムを合成するには湿式法又は水熱法が適している。

【0028】なお、一般式〔1〕におけるaの値は、上記一般式〔2〕、〔3〕又は〔4〕で表される化合物を浸漬する水溶液における抗菌性金属イオンの濃度、及びその水溶液に一般式〔2〕、〔3〕又は〔4〕で表される化合物を浸漬する時間又は温度等を調整することにより、必要とする特性及び使用条件等に応じて、適宜調整することができる。

【0029】防かび、抗菌性及び防藻性を発揮させるには、一般式〔1〕におけるaの値は大きい方がよいが、aの値が0.001以上であれば、十分に防かび、抗菌性及び防藻性を発揮させることができる。しかし、aの値が0.001未満であると、防かび、抗菌性及び防藻性を長時間発揮させることが困難となる恐れがあるので、aの値を0.01以上の値とすることが好ましい。又、経済性を考慮すると、aの値は0.5以下が適当である。

【0030】本発明で用いるリン酸塩は熱及び光の暴露※50

8

〔2〕

*有する水溶液中に浸漬することにより、一般式〔1〕で示され、平均粒径が1μm以下の化合物を得る。更に又、水熱法により合成する場合、硫酸ジルコニウムの水溶液に、攪拌しながら磷酸二水素アンモニウムを徐々に加え、沈澱物を生成する。その後、苛性ソーダ水溶液にて反応液のpH値を2に調整し、130℃に保持した密閉容器中、飽和蒸気圧下で32時間沈澱物を加熱した後、沈澱物をろ過、水洗、乾燥、粉碎し、結晶質リン酸ジルコニウムNH₄Zr₂(PO₄)₃を得る。さらに、この結晶質リン酸ジルコニウムを適当な濃度の硝酸銀水溶液に加え、攪拌することにより、平均粒径が1μm以下の抗菌性リン酸塩Ag_x(NH₄)_{1-x}Zr₂(PO₄)₃を得る。

【0026】・層状構造リン酸塩の合成

濃厚なリン酸水溶液中に、オキシ塩化ジルコニウム、オキシ塩化チタン或いはオキシ塩化ズ等のジルコニウム、チタン或いはズ等の4価金属を構成元素とするオキシ塩化物を添加し、24時間加熱還流後、沈澱物をろ過、水洗、乾燥、粉碎し、リン酸ジルコニウム [Zr(HP0₄)₂·H₂O] 等のリン酸塩を得、これをアルカリ金属等の硝酸塩水溶液に添加し、攪拌、水洗、乾燥及び粉碎することにより、一般式〔4〕

〔4〕

※に対して安定であり、500℃、場合によっては800℃～1100℃での加熱後であつても構造及び組成が全く変化せず、紫外線の照射によっても何等変色を起こさない。又、本発明で用いるリン酸塩系化合物は、液体状態にある水と接触したり、酸性溶液中でも骨格構造の変化がみられない。従って、各種成型加工物を得る際の加工及び保存、さらには従来の抗菌剤のように、使用時において、加熱温度あるいは遮光条件等の制約を受けることがない。

【0031】抗菌剤の好ましい配合割合は、抗菌性樹脂組成物(熱可塑性樹脂、抗菌剤及び滑剤の合計重量)当たり0.05～50重量%であり、抗菌効果及び経済性を考慮するとより好ましくは0.5～10重量%である。

【0032】○滑剤

本発明における滑剤は、本発明の成形体に充分な抗菌効果を発揮させるのに極めて重要な役割を荷う必要な成分であり、本発明においては滑剤として、樹脂の成形加工を行う時に樹脂の流動性を良くしたり、加工機への粘着防止或いは金型からの離型性を向上させるために従来より使用されているもの、例えば流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、ポリエチレンワックス、塩素化炭化水素、フルオロカーボン等の炭化水素系；高級脂肪酸、オキシ脂肪酸等の脂肪酸系；脂肪酸アミド、アルキルビス脂肪酸アミド等の脂肪酸アミド系；グリセリド、エステルワックス等のエステル系；金属石鹸；脂肪酸アルコール；脂肪酸と多価アルコールの部分

エステル等の溶剤をいずれも使用できる。上記の溶剤は樹脂に対する溶剤の相溶性の大小により内部溶剤と外部溶剤に分類され、本発明の効果をより顕著に発揮させることから外部溶剤が好ましい。本発明においては、外部溶剤の中でも特に金属石鹸が好ましく、炭素数が10以上の脂肪族の金属塩である金属石鹸が更に好ましい。最も好ましい金属石鹸の具体的な例として、以下の化合物がある。即ち、ステアリン酸カドミウム、ラウリン酸カドミウム、リシノール酸カドミウム、ナフテン酸カドミウム、2エチルヘキソイン酸カドミウム、ステアリン酸バリウム、ラウリン酸バリウム、リシノール酸バリウム、ナフテン酸バリウム、2エチルヘキソイン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、リシノール酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、リシノール酸亜鉛、2エチルヘキソイン酸亜鉛、ステアリン酸鉛、二塩基性ステアリン酸鉛、ナフテン酸鉛、ステアリン酸錫及びステアリン酸マグネシウム等である。金属石鹸の金属成分としては無害であることから、カルシウム、亜鉛、マグネシウム等が好ましい。

【0033】これら溶剤は、先に述べたように、樹脂の成形を容易にするための成分として従来より知られていたが、本発明はこの溶剤をリン酸塩系抗菌剤と共に熱可塑性樹脂に配合した樹脂組成物及びかかる樹脂組成物からなる成形体は優れた抗菌性及び防かび性を発現し、長期に渡って持続するとともに、加工時、保存時、使用時の変色が極めて少ないことを見いだしたものであり、この事実は極めて驚くべきことである。

【0034】溶剤の好ましい配合割合は、抗菌性樹脂組成物（熱可塑性樹脂、抗菌剤及び溶剤の合計重量）当たり、0.01～10重量%、より好ましくは0.1～5重量%である。0.01重量%より少ないと樹脂組成物及び成形体の抗菌性を充分発揮させることができない恐れがあり、一方10重量%より多く配合しても抗菌効果の向上が殆どなく、むしろ樹脂組成物及び成形体の物性を低下させる可能性がある。溶剤は単独でまたは複数の溶剤を複合して用いることもできる。複合溶剤の例として、エチレングリコールモノステアリン酸エステルと各種ワックスとの複合及び各種ワックス配合品の複合がある。

【0035】本発明の抗菌性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂、上記一般式〔1〕で表されるリン酸塩系化合物及び溶剤を、用いる樹脂の特性に合わせて適当な温度又は圧力で加熱及び加圧又は減圧しながら混合、混入又は混練りの方法によって容易に調製することができる。又、それら3成分の混合順序には何ら制限はなく、一括混合はもとより、2成分を予め混合した後、残り1成分を添加することができる。それらの具体的操作は、ゴム強化スチレン系樹脂からなる熱可塑性樹脂に粉末状配合材を混合する場合の常法により行えば良い。本発明における樹脂組成物の形態、形状には何ら制限はなく、粉末、ペレ

ットなどが挙げられる。更に成形体の形態、形状にも制限はなく、一般的な熱可塑性樹脂（組成物）が用いられているものと同形態、同形状とすることができる。又、具体的な成型方法の例としては押し出し成型、射出成型、カレンダー加工、真空成型、発泡成型等を挙げることができ、従来より成形のために採用されているあらゆる加工技術と機械が使用可能である。

【0036】本発明の抗菌性樹脂成形体をもたらす樹脂組成物は、これに配合されている抗菌剤が、その本来の性質として化学的および物理的に優れた安定性を有しているため、酸性溶液中でも抗菌性金属イオンを溶出せず、吸湿性も有していないため極めて加工性に優れる。その上、抗菌剤と樹脂との混合時、及びその後の抗菌性樹脂組成物の保存時又は成形時に劣化することがなく、樹脂組成物及び成形体はいずれも、厳しい環境下においても長期間防かび、抗菌性及び防藻性を有する。

【0037】

【作用】本発明において、溶剤の配合が課題の有効な解決手段となり、特定の抗菌剤が配合された樹脂組成物を成形してなる成形体が、優れた抗菌性を示し、且つそれが維持される機構は、未だ明らかでない。

【0038】○用途

本発明の抗菌性樹脂組成物及び成形体は、防かび、防藻及び抗菌性が要求され、且つ変色が好まれない種々の分野で有用である。具体的には、例えば弱電関係では冷蔵庫、掃除機、洗濯機、扇風機、VTR、テレビ、テープレコーダー、OA機器、電話機等があり、雑貨関係では住宅部品、各種容器、スポーツ用品、日用品、建材、光学機器、文房具、楽器、光学機器、時計、事務機器等があり、その他車両関係ではラジエーターグリル、インストルメントパネル、ドアパネル、アームレスト等の内外装用部品等が挙げられる。

【0039】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

【実施例】

参考例1（抗菌剤の調製）

硫酸ジルコニウムの水溶液及びリン酸2水素アンモニウムの水溶液をジルコニウムとリンの比が2:3になるように混合することにより沈澱物を生じさせ、水酸化ナトリウムの水溶液を用いてpHを2に調整したのち、水熱状態で150℃、24時間加熱することにより結晶性リン酸ジルコニウムを得た。上記で得たリン酸塩系化合物を硝酸銀の水溶液に添加し、室温で4時間攪拌した後、充分水洗し、乾燥、粉碎することにより下記表1に示した抗菌剤を得た。得られた抗菌剤は平均粒径が0.47ミクロンである白色粉末である。又、比較参照用としてゼオライト系抗菌剤を調製し、その組成を下表1に示した。

【0040】

【表1】

11

12

抗菌剤の種類	組 成
a	$Ag_{0.18}(NH_4)_{0.82}Zr_2(PO_4)_3$
b	$0.03Ag_2O \cdot 0.9Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

【0041】実施例1（抗菌性ABS樹脂組成物の調製）

住友ノーガタック（住友ダウ）株式会社製ABS樹脂（商品名クラスタック）に、参考例1にて調製した抗菌剤を及び滑剤（金属石鹸）を配合し、これらを均一にドライブレンドし、名機製作所株式会社製M-50AII-DMを用いて220℃で射出成形し、11cm×11cm×2mmの抗菌性プレートを作製した。なお、樹*

* 脂組成物当りの抗菌剤及び滑剤の含有量は、1重量%及び0.5重量%である。また、比較のため滑剤を含有しないもの及び滑剤と抗菌剤を含有しないものを同様に射出成形した。このようにして得た抗菌性ABS樹脂プレート及び比較のABS樹脂プレートの種類を下表2に示す。

【0042】

【表2】

試料No.	金属石鹸	抗菌剤の有無と種類
1	な し	なし
2	な し	a
3	ステアリン酸カルシウム	a
4	ステアリン酸マグネシウム	a
5	ラウリン酸亜鉛	a
6	な し	b

【0043】（抗菌性試験）上記で作製した各種抗菌性プレートの抗菌力は、以下の方法により評価した。被検菌には大腸菌を用い、抗菌性プレートを5cm×5cmに切り、プレート1枚当りの菌数が $10^4 \sim 10^5$ 個となるように菌液を表面に一様に接種し、37℃で保存した。保存開始から0時間後（理論添加菌数）及び6時間保存した後に、菌数測定用培地（SCDLP液体培地）で供試品片上の生残菌を洗い出し、この洗液を試験液とした。この試験液について、菌数測定用培地を用いる混釈平板培養法（37℃2日間）により生菌数を測定し、抗菌性プレートの5cm×5cm当りの生菌数に換算した。上記のようにして得られた抗菌性試験の結果を表3に示した。

【0044】

【表3】

※

試料No.	菌 数
1	1.5×10^5
2	4.7×10^4
3	10以下
4	10以下
5	10以下

※

【0045】上記表3の結果から、抗菌剤を配合しなかった試料No. 1に比較して、抗菌剤のみを配合して滑剤を配合しなかった試料No. 2において、多少抗菌効果が発揮されているように伺われるが、この程度ではリン酸塩系抗菌剤が本来有する抗菌効果を充分に発揮させ得たとは言いがたく、抗菌剤と滑剤を配合した試料No. 3～試料No. 5において始めてリン酸塩系抗菌剤

50

による顕著な抗菌効果を発揮させることができることがわかる。

【0046】(耐候性試験)上記で作製した各種抗菌性プレートについて、東洋精機製作所株式会社製耐候性試験機UC-1を用いて耐候性を測定した。UC-1の試験条件は1サイクルが2時間であり、60℃で350nm以下の紫外線を照射する1時間の工程と40℃で湿度95%以上の雰囲気中に放置する1時間の工程からなる。*

試料No.	耐候試験前			耐候試験後		
	L	a	b	L	a	b
2	72.0	-2.6	1.0	71.6	-2.6	1.2
3	72.1	-2.4	0.7	71.7	-2.4	0.9
6	44.9	-0.4	7.5	—	—	—

【0048】上記表4の結果から、リン酸塩系抗菌剤を含有させた試料は、滑剤の有無に係わらず、優れた耐候性を示したが、ゼオライト系抗菌剤を含有させた試料は、耐候性試験の前に既にかなり着色したことがわかる。

【0049】実施例2(抗菌性ABS樹脂組成物の調製)

ポリブタジエンにスチレンとアクリロニトリルをグラフトしてなるグラフト重合体(グラフト率53%、重量平均粒子径0.43 μ m、スチレン/アクリロニトリル重量比:73/27)とN-フェニルマレイミド-スチレン-アクリロニトリル共重合体(N-フェニルマレイミド/スチレン/アクリロニトリル重量比:30/50/20)からなるゴム分15重量%の耐熱性ABS樹脂に、参考例1にて調製した抗菌剤及び滑剤を配合し、実施例1と同様にして抗菌性プレートを作製した。なお、樹脂組成物当りの抗菌剤及び滑剤の含有量はいずれも1重量%である。又、比較のため滑剤を含有しないもの及び滑剤と抗菌剤を含有しないものも同様に作製し、抗菌性評価に供した。抗菌剤及び滑剤の有無と種類並びに抗菌性※

*日本電色工業株式会社製色彩色差計SZ-Σ80を用いて、耐候性試験の0及び5サイクル後の色彩(L, a, b)を測定し、耐候性試験前後における色差 ΔE を求めた。各種抗菌性プレートについて、成形直後(0サイクル)と耐候試験5サイクル後の色差を表4に示した。

【0047】

【表4】

20※試験結果を表5に示す。

【0050】実施例3(抗菌性AES樹脂組成物の調製)

エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネンゴム(プロピレン含有量43重量%、ヨウ素価8.0、ムーニー粘度61)にスチレンとアクリロニトリルをグラフトしてなるグラフト重合体(グラフト率45%、スチレン/アクリロニトリル重量比:75/25)とスチレン-アクリロニトリル共重合体(スチレン/アクリロニトリル重量比:73/27)からなるゴム分12重量%のAES樹脂に、参考例1にて調製した抗菌剤及び滑剤を配合し、実施例1と同様にして抗菌性プレートを作製した。なお、樹脂組成物当りの抗菌剤及び滑剤の含有量は1重量%及び2重量%である。又、比較のため滑剤を含有しないもの及び滑剤と抗菌剤を含有しないものも同様に作製し、抗菌性評価に供した。抗菌剤及び滑剤の有無と種類並びに抗菌性試験結果を表6に示す。

【0051】

【表5】

試料No.	滑剤	抗菌剤	菌数
7	なし	なし	6.2×10^5
8	なし	a	5.9×10^5
9	ステアリン酸カルシウム	a	10以下

【0052】

★ ★【表6】

15

16

試料No.	金属石鹸	抗菌剤	菌 数
10	な し	なし	1.8×10^5
11	な し	a	3.2×10^4
12	ステアリン酸カルシウム	a	10以下

【0053】

10*でも変色は殆ど起こらず、そのうえ、優れた抗菌効果を
長時間持続する。

【発明の効果】本発明の抗菌性樹脂組成物及び成形体
は、抗菌性に優れ、太陽光或いは紫外線等の照射によっ*